

Helsinki 20.05.99

PCT/FI 99 / 00359

09/674289

REC'D 25 JUN 1999

WIPO PCT

ETUOIKEUSTODISTUS  
PRIORITY DOCUMENT

Hakija  
Applicant

VUORINEN, Tapani  
Espoo

Patenttihakemus nro  
Patent application no

980968

Tekemispäivä  
Filing date

30.04.98

Kansainvälinen luokka  
International class

D 21H

Keksinnön nimitys  
Title of invention

"Menetelmä kuitutuotteen valmistamiseksi"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.

Pirjo Kaila  
Tutkimussihteeri

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Maksu 290,- mk  
Fee 290,- FIM

Osoite: Arkadiankatu 6 A  
Address: P.O.Box 1160  
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

Puhelin: 09 6939 500  
Telephone: + 358 9 6939 500

Telefax: 09 6939 5204  
Telefax: + 358 9 6939 5204

## Menetelmä kuitutuotteen valmistamiseksi

Esillä oleva keksintö koskee patenttivaatimuksen 1 johdannon mukaista menetelmää kuitutuotteen valmistamiseksi. Tällaisen menetelmän mukaan selluloosapitoisesta raaka-aineesta tehdään kuitususpensio, johon lisätään kuitujen ominaisuuksia modifioivia komponentteja, minkä jälkeen suspensio kuivatetaan.

Etenkin keksintö koskee hyvien lujuusominaisuuksien ja korkean vedensitomiskyvyn omaavan paperirainan valmistamiseksi.

Keksintö koskee myös patenttivaatimuksen 21 johdannon mukaista kuitutuotetta.

On tunnettua, että paperivalmistukseen käytettävien selluloosakuitujen ominaisuuksia voidaan muokata lisäämällä polymeereja kuitususpensioon eli sulppuun ennen viiranmuodostusta. Sopivista aineista mainittakoon tärkkelyspohjaiset komponentit, kuten kationisoitu tärkkelys, ja erilaiset muovit, kuten polyakryylipolymeerit sekä polyaminoamidi-, polyamiini- ja akryyliamino-epikloorihydriinipolymeerit. Tavanomaisesti lisäsmäärät ovat noin 0,5 - 5 paino-% sulpun kuiva-aineesta.

Esitetyillä polymeereillä voidaan parantaa paperien kuiva- ja märkälujuutta tai niiden vedenabsorptiota. Tunnettujen ratkaisujen epäkohtana on kuitenkin se, että tavanomaiset polymeerit tarttuvat kohtalaisen heikosti selluloosakuituun. Tästä syystä aineet kerääntyvät paperikoneen kiertovesiin ja vaikeuttavat näiden käsittelyä ja puhdistusta. Synteettisten aineiden epäkohtana on edelleen niiden huono biohajoavuus, mikä haittaa sulpusta valmistetun paperin kierrätystä ja kompostointia.

Kationisten polymeerien retention parantamiseksi sulppuun lisätään usein jotain anionista polymeeria, joka sisältää karboksyyliiryhmiä tai karboksylaatti-ioneja alkalimetalli- tai ammoniumsuolan muodossa. Anionisista polymeereista voidaan erityisesti mainita karboksi-alkyloidut polysakkaridit, kuten karboksimeytylliselluloosa, CMC, (ks. esimerkiksi US-patenttijulkaisut 5 061 346 ja 5 316 623). Tällaisia polymeereja lisätään sulppuun

tavallisesti enemmän kuin varsinaisia modifiointikemikaaleja, eli tyypillisesti noin 5 - 20 % sulpun kuituainepitoisuudesta.

Kationisten ja anionisten polymeerien yhteiskäytön epäkohtana on se, että ne saattavat reagoida keskenään ja makrokoaguloitua, jos ne lisätään yhdessä tai mikäli anioninen polymeeri lisätään kuituihin ennen kationista modifiointikemikaalia. Näistä syistä kationinen polymeeri on vaikea saada jakautumaan tasaisesti kuituihin. Lisäksi monen erilaisen komponentin käyttö vaikeuttaa entisestään kiertovesien käsittelyä.

Tunnetaan myös ratkaisuja, joissa paperien lujuusominaisuuksia on parannettu lisäämällä sulppuun pääasiallisesti vain selluloosan alkyylijohdoksia modifiointiaineiksi. Niinpä GB-patenttijulkaisussa 978 953 on kuvattu menetelmä hyvien lujuusominaisuuksien omaavan kuitumaisen rainan muodostamiseksi, jonka menetelmän mukaan selluloosaeetteristä valmistetaan hydrofiilinen sideaine, jota sekoitetaan sulppuun tai vesifaasiin turvonneessa muodossa tai geelinä. Sideainetta lisätään jopa 25 % sellun määrästä. Kyseisen patenttijulkaisun mukaan saadaan erittäin tasaisia arkkeja ja sideaineen ansiosta saadaan paljon kuitujen välisiä sidoksia, jotka parantavat arkin lujuutta.

Ratkaisu on kuitenkin monimutkainen ja teollisesti vaikeasti sovellettavissa, koska selluloosaeetteri on ensin ekstrudoitava sopivan koostumuksen omaavan sideaineen muodostamiseksi.

US-patenttijulkaisussa 5 275 698 esitetään menetelmä selluloosapolymeerien lisäämiseksi sulppuun. Käytettävien selluloosapolymeerien samepiste on välillä 10 - 95 °C ja niiden liukoisuus on kääntäen verrannollinen lämpötilaan. Lisäämällä polymeeri vesiliuoksen muodossa samepistettä matalammassa lämpötilassa paperisulppuun, jonka lämpötila on polymeerin samepistettä korkeampi, polymeeri saadaan koaguloitumaan kolloidiksi, kun se dispergoituu sulppuun.

US-patenttijulkaisun mukaisessa menetelmässä polymeerien koaguloituminen on vaikeasti hallittavissa, ja lisääminen on suoritettava tehokkaan sekoittumisen alaisena, jotta polymeeri saataisiin jakautumaan tasaisesti kuituihin.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on poistaa tunnettuun tekniikkaan liittyvät epäkohdat ja saada aikaan aivan uudenlainen ratkaisu selluloosakuidun ominaisuuksien modifioimiseksi. Etenkin keksinnön tarkoituksena on saada aikaan menetelmä, jolla selluloosajohdos, etenkin alkyloitu selluloosa-johdannainen, kuten karboksimeetylliselluloosa, voidaan kiinnittää selluloosamassan kuituihin suoraan jopa ilman retentiota edistävää ainetta niin, ettei se ole poispestävissä.

Keksintö perustuu siihen ajatukseen, että sulppuun sekoitetaan alkalisissa olosuhteissa ainakin osittain vesiliukoisessa muodossa olevaa selluloosan alkyylijohdosta, ja johdoksen annetaan kiinnittyä kuitumaiseen raaka-aineeseen ennen kuivatusta esim. rainanmuodotuksen yhteydessä. Kiinnityksen eli sorption varmistamiseksi selluloosajohdos saatetaan kosketuksiin selluloosan kanssa riittäväksi ajaksi.

Käytettäessä CMC:tä selluloosajohdokseksi keksinnön mukainen modifioitu kuitutuote sisältää kuituihin sitoutuneena ainakin 0,1 paino-% kuitujen (kuiva)painosta CMC:tä, jonka DP on noin 100 - 5000 ja DS noin 0,1 - 0,4.

Täsmällisemmin sanottuna keksinnön mukaiselle menetelmälle on pääasiallisesti tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

Keksinnön mukaiselle kuitutuotteelle on puolestaan tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 21 tunnusmerkkiosassa.

Keksinnön mukaisen ratkaisun avulla saavutetaan huomattavia etuja. Niinpä keksinnöllä selluloosamassasta valmistetun paperin lujuusominaisuuksia voidaan merkittävästi parantaa. Palstautumislujuuden kasvu (arkin tiheys vakio) osoittaa ominaissidoslujuuden kasvua. Vastaavasti kasvaa myös vetolujuus sekä murtovenymä. Keksinnön mukaan tuotettuja massoja voidaan siksi käyttää kaikissa sovelluksissa, joissa paperin lujuudella on merkitystä. Selluloosajohdoksen, kuten CMC:n sorptiolla voidaan alentaa paperin neliömassaa ja/tai armeerausmassan määrää.

Toinen merkittävä sovelluskohde keksinnön mukaan tuotetuille massoille ovat pehmopaperit, joissa kiinnittynyt selluloosajohdannainen parantaa vedensidontakykyä.

Keksinnöllä voidaan myös tuottaa modifioituja kuitutuotteita, joita hyvän vedensidontakyvynsä ansiosta voidaan käyttää hygieniatuotteissa (esim. vaipat).

Keksinnön mukaan kiinnittyminen saadaan aikaan jo oleellisesti ilman erillisiä retentioke-mikaaleja, vaikka niiden käyttö myös on mahdollista. Edullisesti jopa yli 50 % liuoksessa olevasta selluloosajohdosta sitoutuu kuituihin.

Keksintöä ryhdytään seuraavassa lähemmin tarkastelemaan yksityiskohtaisen selityksen ja muutaman sovellutusesimerkin avulla.

Oheisissa piirustuksissa on esitetty graafisesti CMC:llä käsiteltyjen massojen ja vastaavasti massoista valmistettujen paperiarkkien koetuloksia, jolloin kuviossa 1 on esitetty CMC:n pitoisuus kuiduissa eri jauhatuksilla, kuviossa 2 on esitetty vedenpidätyskykyä koskevien kokeiden tulokset, kuviossa 3 on esitetty massasulpun suotautumisajat, kuviossa 4 on esitetty sulpun kokonaisretentio, kuviossa 5 on esitetty paperin opasiteetti vetoindeksin funktiona, kuviossa 6 on esitetty paperin ilmanläpäisevyys vetoindeksin funktiona kuviossa 7 on esitetty paperin palstautumislujuus tiheyden funktiona.

Keksintöä havainnollistetaan käyttämällä karboksimeytylliselluloosaa ja sen sorptiota selluloosamassaan esimerkkinä. Vaikka CMC edustaa erityisen edullista sovellutusmuotoa korostettakoon, että keksinnössä kuvattavia periaatteita voidaan soveltaa myös muille kiinnityksen kannalta samankaltaisille selluloosa-johdannaisille, kuten metyylliselluloosal-le, hydroksietyylliselluloosalle ja hydroksipropyyliselluloosalle, joilla selluloosakuitujen ominaisuuksia voidaan modifioida esim. lujuuden ja/tai vedenabsorption suhteen.

Alla esitettävissä esimerkeissä keksinnön mukaista ratkaisua käytetään kemiallisen massan kuitujen modifiointiin. Kemiallisella massalla tarkoitetaan tässä yhteydessä massaa, jota on

käsitelty keittokemikaaleilla selluloosakuitujen delignifioimiseksi. Erään edullisen sovellusmuodon mukaan keksintöä sovelletaan sulfaattiprosessilla ja muilla alkalisilla menetelmillä valmistetuille massoille. "Sulfaattiprosessilla" tarkoitetaan tällöin keittomenetelmää, jonka pääasialliset keittokemikaalit koostuvat natriumsulfidista ja natriumhydroksidista. Esimerkkeinä muista alkalisista keittoprosesseista mainittakoon jatkettut keitot, jotka perustuvat tavanomaisen sulfaattikeiton jatkamiseen, kunnes massan kappa on laskenut alle arvon noin 20. Näihin menetelmiin liittyy tyypillisesti happikäsittely. Keksintöä voidaan kuitenkin myös käyttää happamilla keittomenetelmillä valmistettujen massojen ominaisuuksien muokkaamiseen. Esimerkkeinä happamista keittomenetelmistä voidaan mainita perokso-alkaanihappo-keitot.

Kemiallisten massojen lisäksi keksintö sopii myös kemimekaanisten ja mekaanisten massojen modifiointiin.

Esillä olevan keksinnön mukaan selluloosajohdos, jota seuraavassa kuvataan CMC:llä, saatetaan nestefaasissa kosketuksiin kuituaineksen kanssa ja selluloosajohdoksen ja kuitujen kontaktointi jatketaan, kunnes selluloosajohdos on kiinnittynyt (sorboitunut) selluloosamassaan siten, ettei se ole siitä poispestävissä. Selluloosajohdos voidaan lisätä kiinteänä aineena suoraan kuituainetta sisältävään sulppuun, jolloin sulppu alistetaan tehokkaaseen dispergointiin CMC:n liuottamiseksi. Edullisempaa on kuitenkin suorittaa kontaktointi muodostamalla CMC:stä ensin vesi- tai alkaliliuos, joka sekoitetaan kuituainesta sisältävän sulpun kanssa. Tällainen liuos tai suspensio homogenisoidaan huoneenlämmössä tai korotetussa lämpötilassa ( $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), liukenematon aines erotetaan sentrifugoimalla tai suodattamalla ja kirkas emäliuos otetaan talteen ja käytetään kiinnittämiseen.

Kiinnitysliemessä olevasta selluloosajohdoksesta ainakin 10 paino-%, edullisesti ainakin 20 %, erityisen edullisesti ainakin 30 % ja sopivimmin ainakin 50 % on sorption alkalisissa olosuhteissa veteen tai vesifaasiin liuenneessa muodossa.

Keksinnössä pyritään kiinnittämään oleellinen osa vesi- tai alkaliliuoksen CMC:stä, siten että ainakin 10 paino-%, edullisesti ainakin 20 paino-%, etenkin ainakin 30 paino-% ja sopivimmin ainakin 40 paino-% CMC:stä saadaan sorboitumaan liuoksesta kuituihin.

Suorittamissamme kokeissa on todettu, että kiinnittymistä tapahtuu etenkin, jos CMC:n vesiliukoisuus neutraaleissa olosuhteissa ei ole liian suuri. Tavanomaisten CMC-laatuojen substituutioaste (DS) on liian korkea (tyypillisesti 0,5-0,6) riittävän kiinnittymisen aikaansaamiseksi. Esillä olevassa keksinnössä käytetään siksi CMC-laatuja, joiden DS on pienempi kuin 0,5. Substituutioasteella tarkoitetaan tässä substituotujen hydroksyyliyhmiien lukumäärää anhydro-glukoosi-yksikköä kohti.

Keksinnön edullisen sovellutusmuodon mukaan käytetään CMC:tä, joka liukenee veteen pääasiallisesti alkalisisa olosuhteissa. Näiden johdannaisten substituutioasteet ovat esim. alueella 0,2 - 0,3, jolloin CMC:n kiinnitys tehdään alkalisisa olosuhteissa, tyypillisesti pH-arvossa 8 - 13, tai alueella 0,3 - <0,5, jolloin kiinnitys voidaan jopa tehdä neutraaleissa olosuhteissa. Yleisesti keksinnössä edulliseksi substituutioasteeksi voidaan määritellä noin 0,2 - 0,4.

Toinen tärkeä CMC:n kiinnittymistä kontrolloiva tekijä on sen molekyylipaino. Jos molekyylipaino on korkea, kiinnittyminen tapahtuu ainoastaan kuitujen ulkopinnoille. Tällaisella modifioinnilla voidaan parantaa kuitujen lujuusominaisuuksia. Pienimolekyyliemmät CMC-laadut pystyvät sen sijaan tunkeutumaan kuituseinämän sisäisiin huokosiin, jolloin kiinnittyneen CMC:n määrä on myös suurempi.

Keksinnön edullisen sovellutusmuodon mukaan käytetään CMC:tä, jonka polymeraatioaste (DP) on noin 100 - 5000, erityisen edullisesti noin 600 - 4000. Alhaisen DP:n omaavaa CMC:tä voidaan sorboida kuituun suurempia määriä, millä voi olla edullinen vaikutus esimerkiksi kuidun vedenabsorptioon sekä varausasteeseen.

Keksinnössä voidaan käyttää kaupallisia CMC-laatuja, joilla on sopiva substituutioaste ja moolimassa. Tarvittaessa CMC:n ominaisuuksia kuitenkin muokataan nestefaasissa ennen kuin se sekoitetaan yhteen sulpussa olevan kuituaineksen (eli kuitususpension) kanssa. Erityisen edullisesti CMC:tä hajotetaan sen moolimassan alentamiseksi. Tämän vaihtoehdon edullisessa sovellutusmuodossa CMC liuotetaan tai suspendoidaan ensin vesi- tai alkali-liuokseen, minkä jälkeen nestefaasiin lisätään ainetta, joka kemiallisesti tai entsyymaattisesti pilkkoo CMC:n anhydroglukoosi-ketjua pienmoolimassaisen CMC:n tuottami-

seksi. Esimerkkinä sopivasta aineesta voidaan mainita vetyperoksidi ja muu vastaavat radikaalintuottajat. Tarvittaessa pilkkoutumista edistetään katalyytillä.

Edullisen sovellutusmuodon mukaan CMC:tä hajotetaan sen vesi- tai alkaliliuoksen viskositeetin alentamiseksi. Sopivimmin viskositeettia alennetaan ainakin 20 %:lla, edullisesti 50 - 90 %. Alentamalla viskositeetti kolmanteenosaan saadaan CMC-tuote, joka kiinnittyy huomattavasti voimakkaammin kuin käsittelemätön CMC.

Kuitususpension pH asetetaan kiinnitystä varten yllä mainittuun arvoon 6 - 13, edullisesti 6 - 10, sen mukaan, onko CMC vesi- tai alkaliliukoinen. pH:n asettamiseen käytetään sopivaa emästä tai happoa. Emäksinä käytetään erityisen edullisesti alkalimetallin bikarbonaattia tai -karbonaattia tai alkalimetallihydroksidia. Happoina käytetään mineraalihappoa tai hapanta suolaa. Sopivimmiksi hapoiksi katsotaan rikkihappo ja sen happamat suolat, kuten aluna, ja sopivammiksi emäksiksi natriumbikarbonaatti, -karbonaatti ja -hydroksidi.

Kuitususpensio sekoitetaan selluloosajohdoksen kanssa ainakin 1 min., edullisesti ainakin 5 min., erityisen edullisesti ainakin 10 min. ja sopivimmin 20 min. ennen kuivatusta (esimerkiksi rainan muodostusta). Useammankin tunnin (1 - 10 h) sekoitusajat ovat mahdollisia, mikäli halutaan saavuttaa korkea kiinnitysaste. Lämpötila ei ole kriittinen; paineettomissa olosuhteissa toimittaessa se on tyypillisesti noin 10 - 100 °C, edullisesti noin 20 - 80 °C. Selluloosajohdoksen määrä on 0,1 - 5 paino-% selluloosakuiduista.

Koska selluloosakuitu ja CMC ovat molemmat anionisia, jolloin ne hylkivät toisiaan, kiinnittyminen on helpompi saada aikaan lisäämällä kuitususpensioon jotain kationia. Tyypillisesti kiinnitysolosuhteissa natriumionin (tai vastaavan kationin) pitoisuuden tulee olla yli 0,01 M, edullisesti yli 0,01 M ja erityisen edullisesti yli 0,1 M.

Kiinnitykseen käytettävä selluloosakuitususpensio voi sisältää muita kuituaineita sekä lisäaineita, kuten täyteaineita. Esimerkkinä täyteaineista mainittakoon kalsiumkarbonaatti. Lisäaineista voidaan mainita retentiota edistävät aineet, kuten natriumasetaatti. Sulpun kuiva-ainepitoisuus on noin 0,1 - 10 %. Sulpun vesifaasina käytetään esim. paperikoneen kiertoveden kirkasta suodosta.



CMC voidaan kontaktoida selluloosakuitujen kanssa missä vain halutussa vaiheessa ennen rainanmuodostusta. CMC:n kiinnitys voi tapahtua joko sellu- tai paperitehtaalla. Kummasakin on alkalisia (tai oleellisesti neutraaleja) neste/massa-virtoja, joihin kiinnitysvaihe voidaan sijoittaa. Lujuusominaisuuksien parantamisen kannalta kiinnitys on edullista suorittaa vasta jauhatuksen jälkeen. Samoin lujuusominaisuudet paranevat, mikäli massaa ei kuivateta kiinnityksen jälkeen ennen rainanmuodostusta.

Sellutehtaan puolella kiinnitys voi tapahtua alkalisessa valkaisuvaiheessa, kuten happi- (O-) tai peroksidi- (P-) vaiheessa.

Paperitehtaan puolella CMC:n kiinnitys suoritetaan sopivimmin sellun jauhatuksen jälkeen. Käsitelty massa suodatetaan ja pestään kiinnityksen jälkeen ennen paperikoneelle syöttömistä. Suodos ja pesuliuokset kierrätetään ja niihin yhdistetään tarvittaessa CMC:n tuoresyöttöä.

CMC:n kiinnitys voidaan liittää mekaanisen massan peroksidivalkaisuun esim. LWC-tyyppisen paperin valmistuksen yhteydessä. Tyypillinen alkalilisäys P-vaiheessa on 10 - 15 kg NaOH/t eli noin 0,3 mol/kg. Tämä alkali voidaan ensin käyttää sorboitaessa CMC:tä armeerausmassana käytettävään selluun ja sieltä johtaa edelleen P-vaiheeseen. Jos CMC:n kiinnitys toteutetaan 10 %:n sakeudessa, käytettävissä olevalla alkalilla voidaan saavuttaa pH-arvo 12. Kierrättämällä suodosta kiinnitysvaiheen ympärillä voidaan päästä tätäkin korkeampiin pH-arvoihin. Kiinnitysvaiheen alkalinen suodos voidaan johtaa P-vaiheeseen, jossa suodokseen jäänyt CMC sorboidaan mekaanisen massan pinnalle parantaen sen sitoutumisominaisuuksia.

Selluloosajohdoksen kiinnitys voidaan suorittaa panos- tai puolipanosprosessina tai jatkuvana prosessina järjestämällä massan viipymäaika riittävän pitkäksi käytetyssä prosessilaitteistossa. Jatkovaa prosessia pidetään edullisena.

Kuitusulpusta valmistetaan raina paperi- tai kartonkikoneella sinänsä tunnetulla tavalla. Rainan paksuus on yleensä 30 - 500 g/m<sup>2</sup>. Erityisen edullisista paperituotteista voidaan mainita pehmopaperit.

Kuitususpensiosta voidaan myös kuivattamalla tuottaa esim. hygieniatuotteissa, kuten vaipoissa, käytettävää imukykyistä kuitumateriaalia.

CMC-käsitellystä kuitumaisesta raaka-aineesta on poispestävissä alkalinen syrjäytyksen ja vesipesun jälkeen korkeintaan noin 10 % selluloosajohdoksesta 25 °C:n lämpötilassa ja neutraalissa pH-arvossa. CMC ei myöskään poistu jauhtuksen yhteydessä. CMC:n moolimassan mukaan lujuusominaisuudet ovat selvästi parannettavissa keksinnön avulla; verrattuna käsittelemättömään paperiin saavutetaan sama paperin palstautumislajuus ainakin 10 % pienemmällä sellumäärällä.

Keksinnön mukaan sorboitu CMC kasvattaa kuitujen ominaissidoslujuutta. Tämä tarkoittaa, että tietty lujuustaso saavutetaan alhaisemmalla sitoutumisasteella. Alhainen sitoutumisaste puolestaan johtaa edullisiin ominaisuuksiin, kuten korkeaan opasiteettiin (painopaperit) tai hyvään ilmanläpäisevyyteen (pakkauspaperit). Suuri vedensidontakyvyt saavutetaan jo pienellä määrällä suurmolekyylistä CMC:tä, kunhan massa jauhetaan ennen sorptiota.

Esillä olevaa keksintöä ryhdytään seuraavassa lähemmin tarkastelemaan seuraavien eirajoittavien sovellutusesimerkkien avulla.

### **Esimerkki 1**

#### **Karboksimetyyliselluloosan sorptio sellukuituun**

CMC:n sorboitiin sekä jauhamattomaan että eri kierroslukumääriä PFI-jauhettuun sulfaattimassaan. Massana käytettiin Kaukaan ECF-valkaistua havusulfaattimassaa, jonka kuiva-ainepitoisuus oli 50 %. Massan kylmähajotus suoritettiin standardimenetelmän SCAN-C 18:65 mukaisesti. Massan jauhettiin standardimenetelmän SCAN-C 24:67 mukaan varustetulla ja kalibroidulla PFI-jauhimella, käytetyt kierroslukumäärät olivat 1000, 2000, 4000 ja 7000. Massasulpuista määritettiin jauhusten jälkeen massan Schopper-Riegler-luku standardimenetelmän SCAN-C 19:65 mukaisesti ja Canadian-freeness-luku standardimenetelmän SCAN-C 21:65 mukaisesti. Tulokset on esitetty taulukossa 1.

**Taulukko 1. Eri kierroslukumääriä jauhettujen massojen SR- ja CF-luvut.**

PFI-jauhatus (kierrosta)	SR-luku	CF-luku
0	14,5	710
1000	15	680
2000	16	660
4000	20	550
7000	36	310

Edellä esitettyihin massoihin sorboitiin karboksimeetyliselluloosaa (Nymcel ZSB-10, F1226), jonka substituutioaste oli 0,20. Sorptiot suoritettiin käyttämällä pyörivää 8 litran sellunkeitintä. Lämpötila nostettiin 20 minuutin ajan 60 °C:seen, jossa sitä pidettiin tunti. Sorptioliuoksen pH oli 12,5 ja sorptioissa käytetty massan sakeus 5 % (50 g/l). CMC:n pitoisuus sorption alussa oli 0,5 g/l (1 % kuidusta). Sorption päätyttyä massa jäähdytettiin, suodatettiin ja pestiin, kunnes sen pH oli 6. Referenssimassat valmistettiin ilman CMC:n lisäystä samoissa olosuhteissa kuin CMC-käsitellyt massat.

Kuituun sorboituneen CMC:n määrää analysoitiin määrittämällä liuokseen jääneen CMC:n pitoisuus sorption päätyttyä. CMC:n pitoisuus sorptioliemessä määritettiin fenolirikkihappotestillä käyttäen apuna glukoosistandardisuoraa ja kuidussa oleva CMC laskettiin liemestä poistuneen CMC:n perusteella. Tulokset on esitetty kuviossa 1.

Kuten kuvioista käy ilmi, jauhamattomaan kuituun sorboitui noin puolet käytetystä CMC:stä (noin 0,5 % kuidusta), CMC:n pitoisuus kuidussa kasvoi massan jauhatusasteen myötä, 4000 kierrosta jauhettuun massaun sorboitui jo lähes kaikki käytetystä CMC:stä (noin 1 % kuidusta).

### **Vertailuesimerkki**

#### **Tärkkelyksen lisääminen massasulppuun**

CMC-massan ominaisuuksien testaamista varten valmistettiin vertailuksi myös tärkkelys-modifioitu massa. Käytetty tärkkelys oli kationinen perunatärkkelyseetteri Raisamyl 135, jonka substituutioaste oli 0,035. Tärkkelys lisättiin 0.5 % liuoksena massaun, jonka sakeus

oli 3 %. Tärkkelysannostus oli 0,5 % kuidun määrästä. Tärkkelyslisäys suoritettiin sekä jauhamattomaan että 4000 kierrosta PFI-jauhettuun massaan.

## **Esimerkki 2**

### **Massasulpun testaaminen**

#### Menetelmät

##### 1. Massan SR- ja CF-luvut

Massasulpuista määritettiin uudelleen käsittelyjen jälkeen massan Schopper-Riegler-luku standardimenetelmän SCAN-C 19:65 ja Canadian-freeness-luku standardimenetelmän SCAN-C 21:65 mukaisesti.

##### 2. Kuidun vedenpidätyskyky

Kuidun vedenpidätyskykyä analysoitiin WRV-määrittelysillä ehdotetun SCAN-standardimenetelmän SCAN-C 102 XE (4th proposal) mukaisesti. WRV-määrittelysissä käytettiin Jouan GR 4 22 sentrifugia.

##### 3. Suotautumisominaisuudet

Massasulpun suotautumisaika määritettiin AKRIBI Kemikonsulter Ab:n DDA-laitteistolla (Dynamic Drainage Analyser). Käytetty näytetilavuus oli 750 ml, näytteen sakeus oli 0,6 % jauhamattomille sekä 1000 ja 2000 kierrosta jauhetuille massoille; 4000 ja 7000 kierrosta jauhetuille massoille käytetty näytesakeus oli 0,2 %. Käytetty alipaine oli 0,14 bar. Viira oli valmistajan toimittama M 0,150 T 0,112.

##### 4. Kokonaisretentio

Kokonaisretentio analysoitiin DPCJ-laitteistolla (Dynamic Paper Chemistry Jar). Käytetty näytetilavuus oli 500 ml, näytteen sakeus 0,2 % ja sekoitusnopeus 1000 krpm. Kokonaisre-

tenttiomäärityksissä käytetty viira oli 75 meshin viira.

Vedenpidätyskykyä koskevien kokeiden tulokset on esitetty kuviossa 2, massasulpun suotautumisaajat on esitetty kuviossa 3 ja sulpun kokonaisretentio kuviossa 4.

Kuten oheisista kuvioista käy ilmi, CMC-käsiteltyjen massojen kuidun vedenpidätyskyky kasvoi voimakkaasti sen mukaan, miten pitkälle massaa oli jauhettu ennen CMC:n sorptioita. CMC-käsitellyllä massalla, jota oli jauhettu 2000 kierrosta, kuidun vedenpidätyskyky oli jo kaksinkertainen vastaavaan referenssimassaan verrattuna. Tuloksista voidaan päätellä, että korkeaan SR-lukuun jauhettu CMC-käsitelty massa soveltuu erinomaisesti esim. pehmopaperin valmistukseen.

Suotautumisaikana ilmoitetaan kuviossa 3 se aika mitattuna määrityksen alusta, jolloin ilma alkoi imeytyä viiralle muodostuneen arkin lävitse. Muodostuneen märän arkin ilmanläpäisevyys mitattiin 60 sekuntia suotautumisaajan jälkeen.

Kuvioista 3 näkyy, että CMC-käsitellyt massat suotautuivat vastaavia referenssimassoja hitaammin muodostaen referenssimassoja tiheämmän arkin. Huomautettakoon tässä yhteydessä, että vaikka CMC-käsitellyt massat suotautuivat näin samalla jauhatustasolla vastaavia referenssimassoja hitaammin, samalla vetolujuustasolla suotautuminen oli selvästi nopeampaa.

Kuviosta 4 voidaan todeta, ettei CMC:n sorptio sellukuituun oleellisesti vaikuttanut massan retentioon, vaan tietylle tasolle jauhettujen CMC-käsiteltyjen massanäytteiden ja referenssimassojen kokonaisretentiot olivat hyvin samaa luokkaa. Kuitenkin samalla vetolujuustasolla CMC:llä käsiteltyjen massojen retentio oli vertailumassoja parempi.

### **Esimerkki 3**

#### **Laboratorioarkkien valmistus**

Massanäytteistä valmistettiin laboratorioarkit paperiteknisten ominaisuuksien testausta varten. Laboratorioarkit valmistettiin ilman kiertovettä standardimenetelmän SCAN-C

26:76 mukaisesti lukuunottamatta rumpukuivatusta (2 h, 60 °C) ja sitä edeltänyttä märkäpuristusta (490 kPa).

Laboratorioarkeista mitattiin paperin neliömassa, paksuus ja tiheys standardimenetelmien SCAN-P 6:75 ja SCAN-P 7:75 mukaisesti. Tulokset on esitetty taulukossa 2:

**Taulukko 2. Paperin yleisiä ominaisuuksia kuvaavat määritykset**

Näyte	PFI-jauhatusta (kierrosta)	Neliömassa (g/m <sup>2</sup> )	Paksuus (µm)	Tiheys (kg/m <sup>3</sup> )
REF	0	60,8	126	483
	1000	65,2	117	559
	2000	65,1	107	606
	4000	62,6	96,6	648
	7000	60,7	87,6	693
CMC	0	66,8	125	533
	1000	67,3	110	611
	2000	64,7	101	639
	4000	64,8	98,6	657
	7000	65,4	94,3	694
Raisamyl	0	62,9	128	492
	4000	67,6	97,7	691

Kuten taulukosta käy ilmi, jauhamattomasta ja vähän jauhetuista CMC-käsitellyistä massoista valmistettujen arkkien tiheydet kasvoivat selvästi vastaaviin referenssimassoisiin verrattuna. Pidemmälle jauhetuista massoista (4000 ja 7000 kierrosta) valmistetuissa arkeissa CMC:n sorption aiheuttama tiheyden kasvu ei ollut enää merkittävää.

#### **Esimerkki 4**

##### **Laboratorioarkkien ominaisuudet**

##### 1. Optiset ominaisuudet

Esimerkin 3 mukaan valmistettujen paperiarkkien optiset ominaisuudet (ISO-vaaleus, opasiteetti, valonsirontakerroin, valonabsorptiokerroin) määritettiin standardimenetelmän SCAN-G 1:75 mukaan varustettua ja kalibroitua Elrepho-reflektrometriä käyttäen. Mita-

tuista valonsironnan arvoista laskettiin sitoutuneisuutta kuvaava suhteellinen sitoutunut pinta-ala, RBA. Tulokset on esitetty taulukossa 3.

**Kuvio 3. Paperin optisia ominaisuuksia kuvaavat määritykset**

Näyte	PFI-jauhatus (kierrosta)	ISO-vaaleus (%)	Opasiteetti (%)	Valonsironta- kerroin (m <sup>2</sup> /kg)	RBA (%)	Valonabsorptio- kerroin (m <sup>2</sup> /kg)
REF	0	86,1	72,3	32,7	13,4	0,129
	1000	85,5	70,5	27,4	27,4	0,141
	2000	84,5	66,8	23,6	37,5	0,132
	4000	83,7	62,6	20,6	45,4	0,140
	7000	82,3	58,3	17,5	53,6	0,156
CMC	0	86,2	71,8	29,0	23,2	0,121
	1000	84,9	68,5	24,2	35,9	0,141
	2000	83,7	64,5	20,9	44,6	0,155
	4000	82,6	61,4	18,2	51,8	0,164
	7000	81,8	57,4	15,6	58,7	0,145
Raisamyl	0	86,5	71,6	30,8	18,4	0,121
	4000	82,6	60,8	17,4	53,9	0,138

CMC-käsitellyistä massasta valmistetuilla arkeilla oli siten referenssitasoa korkeampi vaaleus ja opasiteetti samalla vetolujuustasolla. Tämä näkyy myös selvästi oheisesta kuviossa 5, jossa on esitetty opasiteetti vetoindeksin funktiona.

## 2. Karheus ja ilmanläpäisevyys

Paperin karheus ja ilmanläpäisevyys määritettiin standardimenetelmän SCAN-P 21:67 mukaan kalibroidulla Bendtsenin laitteella, joka oli varustettu sekä ilmanläpäisevyys- että karheusmittapäällä. Paperin huokoisuutta kuvaava paperin ilmanläpäisevyys vetoindeksin funktiona on esitetty kuviossa 6. Kuviossa näkyy, että CMC-käsitellyistä massoista valmistetut laboratorioarkit olivat tietyllä vetolujuustasolla selvästi referenssimassoista valmistetuja laboratorioarkkeja huokoisempia.

## 3. Mekaaniset ominaisuudet

Paperin vetolujuus, murtovenymä ja vetomurtotyö määritettiin MTS 400M-vetolaitteella,

paperiliuskan kiinnikkeiden välimatka oli 50 mm ja venytysnopeus 12 mm/min.

**Taulukko 4. Paperin mekaanista kestävyyttä kuvaavat määritykset, vetolujuus**

Näyte	PFI-jauhatus (kierrosta)	Vetoind. (Nm/g)	Murto- venymä (%)	Murtotyö- ind. (J/kg)	Vetojäykkyys- ind. (kNm/g)	Kimmo- moduli (GPa)
REF	0	31,7	3,56	854	3,53	1,70
	1000	44,2	4,73	1487	3,87	2,15
	2000	61,0	5,61	2297	4,32	2,63
	4000	73,5	5,97	2933	5,15	3,33
	7000	86,7	5,81	3282	5,89	4,06
CMC	0	38,4	4,54	1261	3,52	1,88
	1000	72,7	6,19	2832	4,44	2,71
	2000	89,1	6,03	3382	5,50	3,53
	4000	94,2	6,12	3597	5,72	3,74
	7000	105,1	6,02	3900	6,20	4,31
Raisamyl	0	36,9	4,45	1175	3,18	1,56
	4000	83,5	5,98	3271	4,75	3,28

Kuten taulukosta käy ilmi, CMC-käsitellyistä massoista valmistettujen laboratorioarkkien vetolujuudet olivat selvästi vastaavia referenssivetolujuuksia korkeampia. Lisäksi paperin sitoutuneisuutta kuvaava parametri RBA (kuitusidoksiin osallistuvien kuitujen ulkopinnan osuus) oli CMC-käsitellyillä massoilla vastaavia referenssimassoja suurempi. CMC:n sorptio kuituun oli siis lisännyt kuitusidosten määrää tietyllä massan jauhatustasolla.

CMC-käsitelystä massasta valmistettujen arkkien vetolujuudet olivat myös tietyllä sitoutumisasteella huomattavasti korkeampia kuin referenssiarkkien vetolujuudet eli CMC:n sorptio kuituun oli ilmeisesti parantanut myös sidoslujutta. CMC-käsitellyistä massoista valmistetuilla arkeilla oli referenssiarkkeihin verrattuna lisäksi parantunut murtovenymä ja murtotyöindeksi.

#### 4. Palstautumislujuus

Paperin palstautumislujuusmittaukset tehtiin Internal Bond Tester-palstautumislujuus-



mittarilla. Teippauksen puristuspaine oli 50 lbs/sq.in jauhamattomille sekä 1000 kierrosta jauhetuille näytteille, 100 lbs/sq.in 2000 kierrosta, 150 lbs/sq.in 4000 kierrosta ja 200 lbs/sq.in 7000 kierrosta jauhetuille näytteille. Tulokset on kerätty kuvioon 7.

CMC-käsitellyistä massoista valmistettujen arkkien palstautumislajuudet olivat selvästi vastaavista referenssi- massoista valmistettujen arkkien palstautumislajuuksia suurempia, mikä johtuu ilmeisesti CMC:n sorption aiheuttamasta referenssitason korkeammasta ominaissidoslujuudesta.

**Patenttivaatimukset:**

1. Menetelmä modifioidun kuitutuotteen valmistamiseksi, jonka menetelmän mukaan
  - selluloosapitoisesta raaka-aineesta muodostetaan kuitususpensio,
  - kuitususpensioon lisätään kuitujen ominaisuuksia modifioivia komponentteja ja
  - kuituaines kuivatetaan,t u n n e t t u siitä, että
  - kuitususpensioon sekoitetaan alkalisissa olosuhteissa selluloosan alkyylijohdosta, joka on ainakin osittain veteen liuenneessa muodossa, ja
  - johdoksen annetaan kiinnittyä kuitumaiseen raaka-aineeseen ennen kuituaineksen kuivatusta siten, ettei kiinnittynyt selluloosajohdos ole poispestävissä vedellä.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että valmistetaan hyvien lujuusominaisuuksien tai korkean vedensitomiskyvyn omaava paperi- tai kartonkiraina.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että valmistetaan hyvän vedensitomiskyvyn omaava, hygieniatuotteissa käytettävä selluloosatuote.
4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosan alkyylijohdokseksi käytetään karboksimeetyliselluloosaa, karboksietyyliselluloosaa, metyyliiselluloosaa, etyyliiselluloosaa tai näiden eetterijohdannaisia.
5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosan alkyylijohdoksen annetaan kiinnittyä selluloosaan vesifaasista siten, että ainakin 10 %, edullisesti ainakin 20 % ja erityisen edullisesti ainakin 30 % vesifaasin sisältämästä johdoksesta on sitoutunut selluloosaan.
6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulpun pH-arvo on yli 8, edullisesti yli 10.
7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että

sulppu sekoitetaan selluloosajohdoksen kanssa ainakin 5 min. edullisesti ainakin 10 min, ja erityisen edullisesti ainakin 20 min. ennen kuivatusta.

8. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kiinnitettävänä selluloosajohdoksena käytetään alkaliliukoista karboksimeetyliselluloosaa (CMC), jonka DS on pienempi kuin 0,5.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että CMC:n polyme-roitumisaste on noin 100 - 5000.

10. Patenttivaatimuksen 8 tai 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että CMC:n DS on 0,2 - 0,4.

11. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kiinnitettävänä selluloosajohdoksena käytetään hydroksipropyylimetyyliselluloosaa (HPMC), hydroksietyylimetyyliselluloosaa (HEMC) ja hydroksibutyylimetyyliselluloosaa (HBMC).

12. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käsitellystä kuitumaisesta raaka-aineesta on poispestävissä korkeintaan noin 10 % selluloosajohdoksesta 25 °C:n lämpötilassa ja neutraalissa pH-arvossa.

13. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että verrattuna käsittelemättömään paperiin saavutetaan sama paperin palstautumislujuus ainakin 10 % pienemmällä sellumäärällä.

14. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosajohdos kontaktoidaan selluloosakuitujen kanssa sellu- tai paperitehtaan alkalises-sa virtauksessa.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosajohdos kontaktoidaan selluloosakuitujen kanssa alkalises-sa valkaisuvaiheessa, kuten happi- (O-)

tai peroksidi- (P-) vaiheessa.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosajohdos kontaktoidaan selluloosakuitujen kanssa mekaanisen massan peroksidivalkaisussa.

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosajohdos kontaktoidaan ensin kemiallisen massan kanssa, minkä jälkeen massa suodatetaan ja suodos johdetaan mekaanisen massan peroksidivalkaisuun.

18. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosajohdos sekoitetaan selluloosakuitujen kanssa näiden jauhatuksen jälkeen.

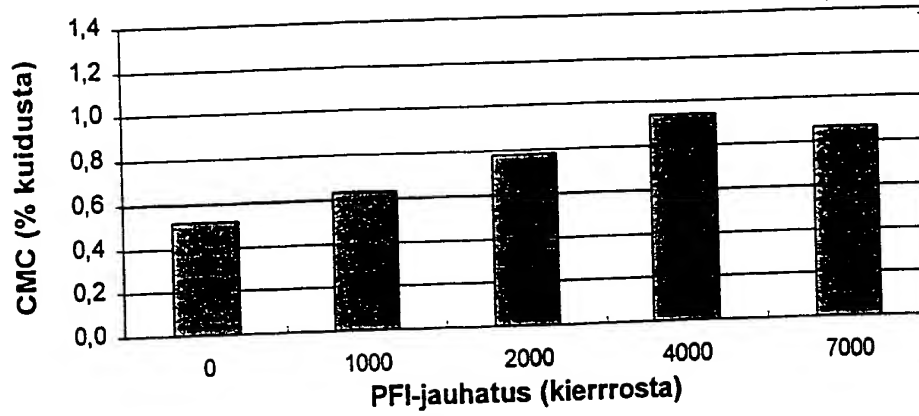
19. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että rainanmuodostus suoritetaan ilman massan välikuivatusta selluloosajohdoksen kiinnityksen jälkeen.

20. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosajohdoksen määrä on 0,1 - 5 paino-% selluloosakuiduista.

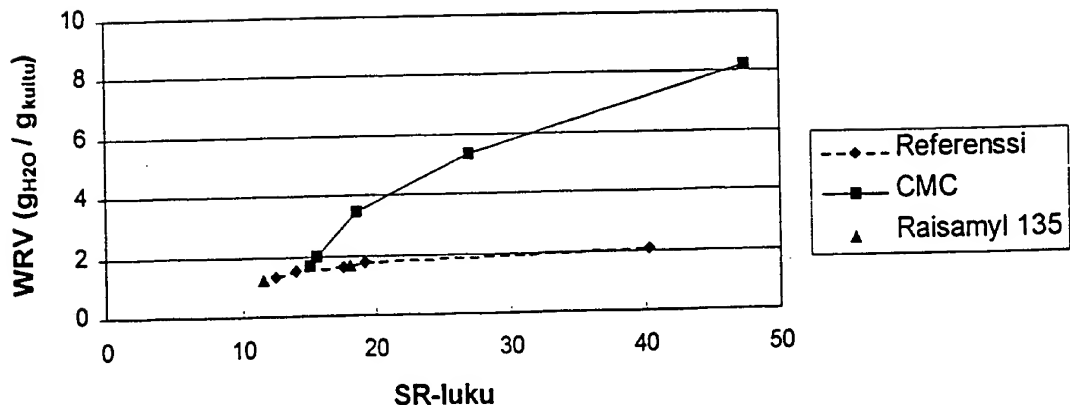
21. Modifioitu kuitutuote, t u n n e t t u siitä, että se sisältää kuituihin sitoutuneena ainakin 0,1 paino-% kuitujen (kuiva)painosta CMC:tä, jonka DP on noin 100 - 5000 ja DS noin 0,1 - 0,4.

## (57) Tiivistelmä:

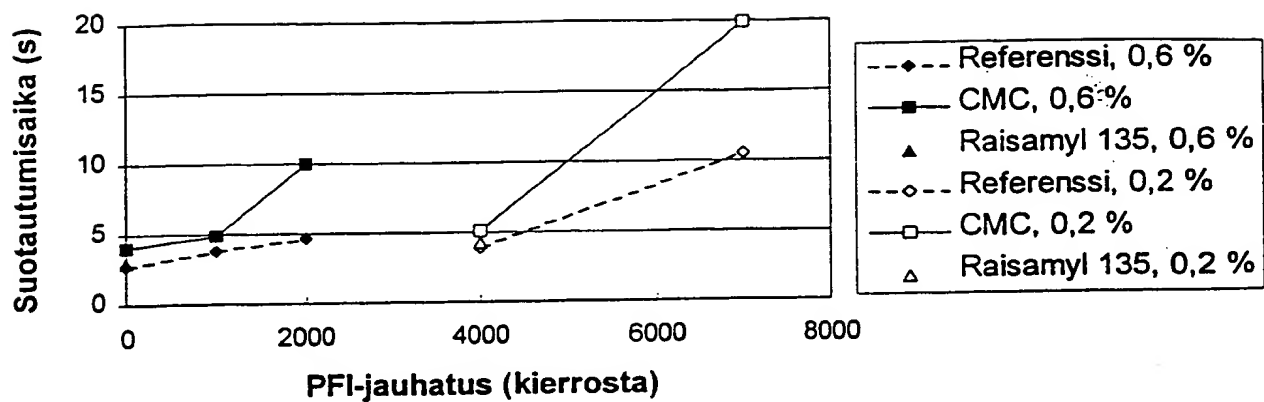
Keksintö koskee modifioitua kuitutuotetta ja menetelmää sen valmistamiseksi. Menetelmän mukaan selluloosapitoisesta raaka-aineesta muodostetaan kuitususpensio, siihen lisätään kuitujen ominaisuuksia modifioivia komponentteja, minkä jälkeen kuituaines kuivatetaan esim. rainanmuodostuksen yhteydessä. Keksinnön mukaan kuitususpensioon sekoitetaan alkalisissa olosuhteissa selluloosan alkyylijohdosta, joka on ainakin osittain veteen liuenneessa muodossa, ja johdoksen annetaan kiinnittyä kuitumaiseen raaka-aineeseen ennen kuituaineksen kuivatusta siten, ettei kiinnittynyt selluloosajohdos ole poispestävissä vedellä. Keksinnön avulla voidaan parantaa paperi- ja kartonkituotteiden lujuusominaisuuksia tai niiden vedensitomiskykyä.



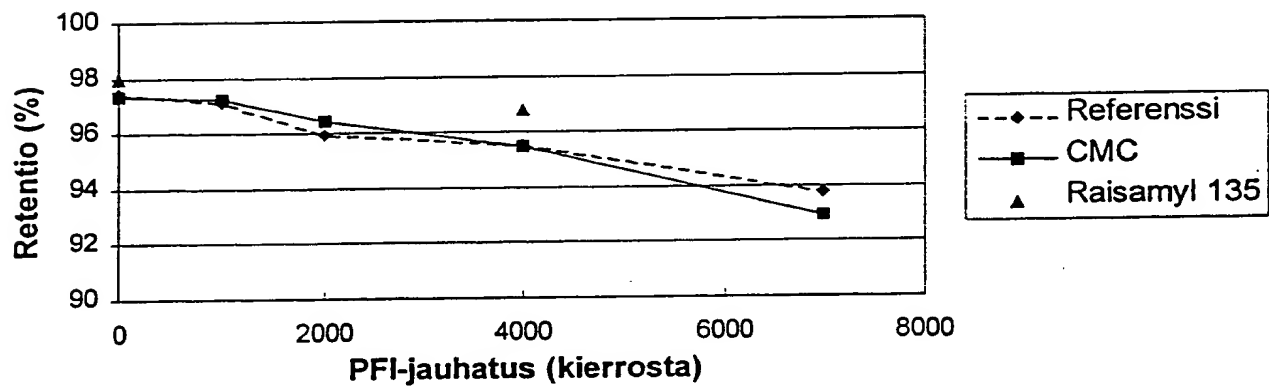
KUVIO 1



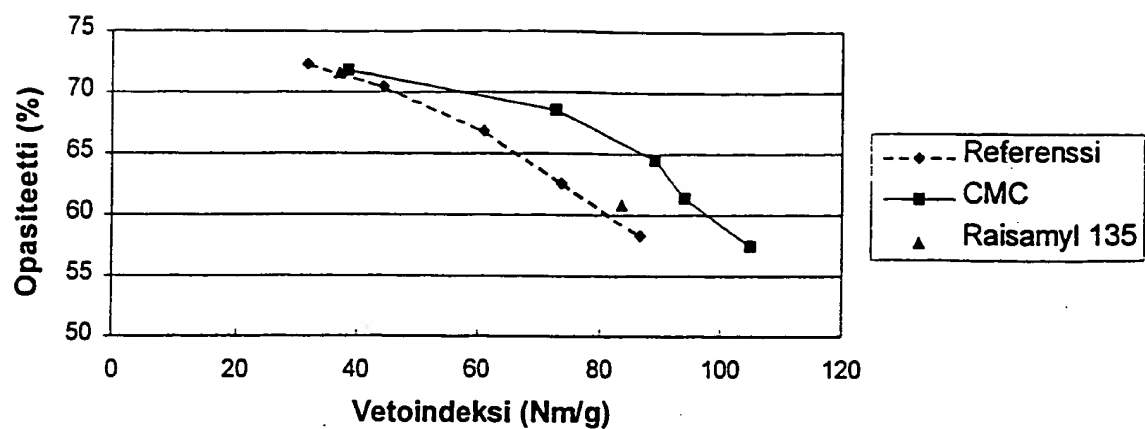
KUVIO 2



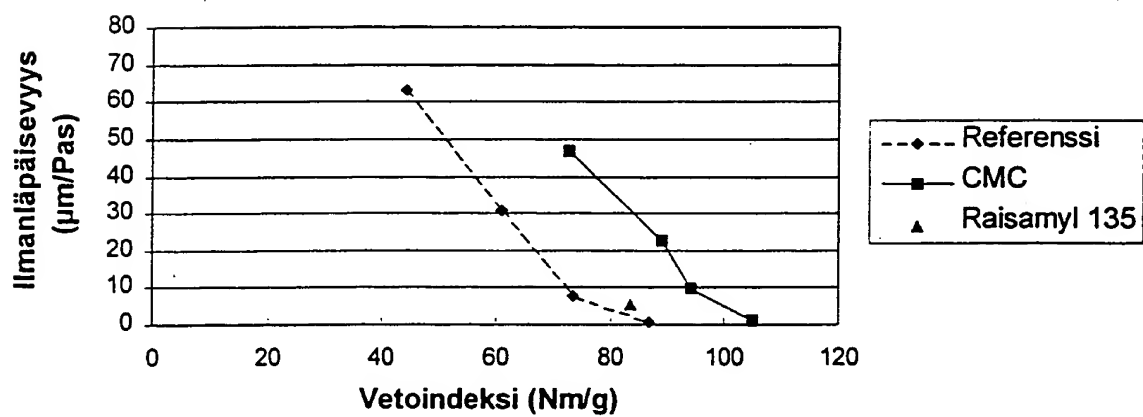
KUVIO 3



KUVIO 4

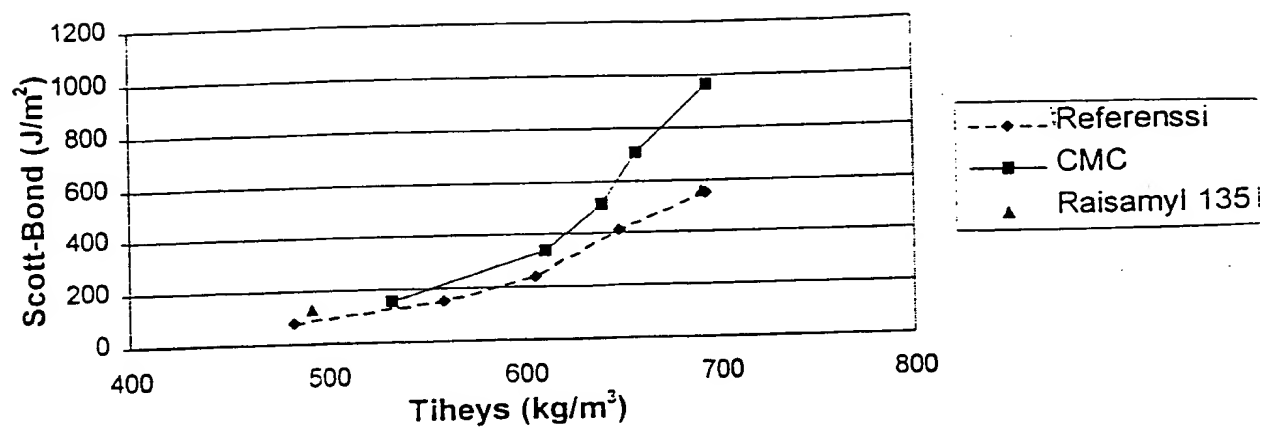


KUVIO 5



KUVIO 6





KUVIO 7

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**